OIPE JC13 FEB 20 2004 PATENT & TRADEMARK OFFICE

Attorney Docket # 5352-7 Patent

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Dengling WEI et al.

Serial No.: 10/682,221

Filed: October 09, 2003

For: A silicon-containing alumina support, a process for preparing the support and a catalyst containing the support

Examiner:
Group Art:

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on

February 17, 2004
(Date of Deposit)

Edward M. Weisz
Name of applicant, assignee or Registered Representative

Signature

February 17, 2004
Date of Signature

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

LETTER TRANSMITTING PRIORITY DOCUMENT

In order to complete the claim to priority in the above-identified application under 35 U.S.C. §119, enclosed herewith is a certified copy of each foreign application on which the claim of priority is based: China on October 10, 2002, No. 02133144.8, China on October 10, 2002, No. 02133125.1, China on October 10, 2002, No. 02133122.7, China on October 10, 2002, No. 02133118.9, respectively.

Respectfully submitted,
COHEN, PONTANI, LIEBERMAN & PAVANE

By

Edward M. Weisz
Reg. No. 37,257
551 Fifth Avenue, Suite 1210
New York, N.Y. 10176
(212) 687-2770

February 17, 2004

证　　明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申　请　日：　2002 10 10

申　请　号：　02 1 33144.8

申请类别：　发明

发明创造名称：　一种含硅氧化铝载体及其制备方法

申　请　人：　中国石油化工股份有限公司；中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院

发明人或设计人：魏登凌；彭绍忠

中华人民共和国
国家知识产权局局长　王景川

2003 年 11 月 17 日

权 利 要 求 书

1、一种含硅氧化铝载体，以重量计含二氧化硅 0.5～10%，其特征在于硅均匀分布在氧化铝表面，载体的酸度为 0.6~0.8Mmol/g。

2、按照权利要求 1 所述的含硅氧化铝载体，其特征在于所述载体二氧化硅含量为 2~8%，孔容为 0.55～0.68ml/g，比表面积为 270～320m^2/g，平均孔直径为 6.5～9.5nm，载体表相硅铝原子比大于 0.15。

3、一种权利要求 1 所述含硅氧化铝载体的制备方法，过程为：

（1）把氢氧化铝或氧化铝与助挤剂混合均匀，加入胶溶剂等充分混捏成可塑体；

（2）混捏成可塑体后成型、干燥、焙烧，制得多孔性含硅氧化铝载体；

其特征在于在所述步骤（1）中过程中加入纳米含硅化合物，加入量以最终载体重量计含二氧化硅 0.5~10%。

4、按照权利要求 3 所述的含硅氧化铝载体的制备方法，其特征在于所述的纳米含硅化合物为纳米二氧化硅，粒径为 6~100nm。

5、按照权利要求 3 所述的含硅氧化铝载体的制备方法，其特征在于所述的纳米含硅化合物的加入方法选择如下方式之一：

（a）纳米含硅化合物与含铝源物料混合；

（b）纳米含硅化合物用去离子水润湿后加入含铝源物料中；

（c）纳米含硅化合物与胶溶酸溶液混合后加入含铝源物料中；

（d）加入胶溶酸溶液后再加入纳米含硅化合物；

（e）用全部或部分小孔氢氧化铝与胶溶酸溶液和纳米含硅化合物混合做为胶溶剂，然后与大孔氢氧化铝混合；

（f）分步加入，在上述（a）、（b）、（c）、（d）和（e）中任两步或两步以上中分别加入。

6、按照权利要求 3 所述的含硅氧化铝载体的制备方法，其特征在于所述的含硅氧化铝载体的干燥、焙烧条件为：在 90～150℃下干燥 8～16 小时后，在

450～650℃，恒温焙烧 1～6 小时。

7、按照权利要求 3 所述的含硅氧化铝载体的制备方法，其特征在于所述的氧化铝包括大孔氧化铝和小孔氧化铝，两者重量混合比为 1：1~1：5。

8、按照权利要求 7 所述的含硅氧化铝载体的制备方法，其特征在于所述的大孔氧化铝的孔容为 0.7～1.1ml/g，平均孔直径为 6.0～11.0nm，比表面积为 300～380m^2/g；小孔氧化铝的孔容为 0.2～0.6ml/g，平均孔直径为 2.0～10.0nm，比表面积为 200～300m^2/g。

9、按照权利要求 5 所述的含硅氧化铝载体的制备方法，其特征在于所述第（5）种方式中，小孔氧化铝与大孔氧化铝的混合部分与做胶溶剂部分的重量比例为 5：1~25：1。

说　明　书

一种含硅氧化铝载体及其制备方法

1、技术领域

本发明涉及一种含硅氧化铝载体及其制备方法,特别是在加入硅助剂后，能保持氧化铝微观结构特点的多孔性含硅氧化铝载体的制备方法。

2、背景技术

一般地，烃类进料的加氢预处理催化剂，大多数以氧化铝及含少量硅的氧化铝为载体。载体的表面性质如载体表面酸量、酸强度等及孔性质如平均孔直径或比表面积等都会对催化剂性质产生较大影响。人们在研究二氧化硅对氧化铝的调变作用时证明，二氧化硅的介入在酸性质及金属分散性质等方面对催化剂产生作用。研究发现，在氧化铝中加入适量的二氧化硅后，可提高氧化铝的酸量和酸强度；同时，两者间发生相互作用时，根据体系能量最低原理，二氧化硅首先要与氧化铝表面强活性中心作用，结果削弱了氧化铝表面活性中心的作用，使氧化铝与金属间的相互作用较缓和，有利于金属分散及活性的发挥。传统的加氢预处理催化剂所用载体，大多数采用沉淀法或共沉淀法制备的含硅氧化铝载体，在制备过程中，引入体系的硅源为可溶性硅酸盐类或液体硅溶胶属于胶体类物质。这种硅源及其加入方法存在着过程对氧化铝的性质和/或微观结构的影响。以胶团形式存在的胶体物质与体系氧化铝接触处于不均匀状态，尤其是当反应体系中氧化铝浓度增大时，体系的不均匀性更为明显，容易造成产品氧化铝物化性质的不均一性，因而影响含硅氧化铝载体的表面性质及使用性能。

US4,758,544 描述了一种用共沉淀法制备氧化铝-磷酸铝-氧化硅载体，并负载钨-镍-氟的催化剂的方法。由于是采用共沉淀法将硅和磷元素加入到

载体中，势必有大部分硅和磷元素分散在氧化铝体相中，影响了氧化铝本身的结构，并且不能充分发挥助剂的作用。

中国发明专利 CN1048651C 描述了以硫酸铝和偏铝酸钠为原料，采用沉淀法制备含硅和磷氧化铝载体的生产过程，此制备过程中引入的硅源为可溶性硅酸钠，硅元素主要起调变载体酸性，其次是扩孔作用。由于硅源是以胶团形式存在的胶体物质，与体系氧化铝接触时处于不均匀状态，使得硅助剂在氧化铝载体上的分布不均匀，影响了催化剂使用性质的提高。中国专利 CN1030395 提出在拟薄水铝石的混合、成型过程中加入液体硅溶胶制备含硅氧化铝载体，硅元素可起扩孔作用。如上所述，该方法也存在硅分布不均的问题。

3、发明内容

针对现有技术的不足，本发明提出一种助剂硅在氧化铝载体上分布均匀，并且不影响氧化铝孔结构，可以有效调节催化剂表面性质的含硅氧化铝及其制备方法。

本发明为一种含助剂硅的氧化铝载体，以重量计含二氧化硅 0.5～10%，优选为 2~8%，助剂硅均匀分布在氧化铝表面，表相硅铝原子比大于 0.15，载体的酸度为 0.6~0.8Mmol/g。载体孔容为 0.55～0.68ml/g，比表面积为 270～320m^2/g，堆积密度为 0.58～0.68g/ml，平均孔直径为 6.5～9.5nm。

本发明含硅氧化铝载体的制备方法为：把氢氧化铝或氧化铝与助挤剂等按需要的比例混合均匀，加入胶溶酸等充分混捏成可塑体，并在前述过程中加入纳米含硅化合物，混捏成可塑体后成型、干燥、焙烧，即制得本发明的多孔性含硅氧化铝载体。上述纳米含硅化合物优选纳米二氧化硅，粒径为 6~100nm。上述纳米含硅化合物的加入方法可以为（a）纳米含硅化合物与含铝源物料（氢氧化铝或氧化铝）混合，（b）纳米含硅化合物用去离子水润湿后加入含铝源物料中，（c）纳米含硅化合物与胶溶酸溶液混合

后加入含铝源物料中，（d）加入胶溶酸溶液后再加入纳米含硅化合物，（e）用全部或部分小孔氢氧化铝与胶溶酸溶液和纳米含硅化合物混合（做胶溶剂），然后与大孔氢氧化铝混合，（f）分步加入，在上述（a）、（b）、（c）、（d）和（e）中任两步或两步以上中分别加入。

本发明方法改变了传统含硅氧化铝载体的制备方法，通过采取新的硅源及独特的添加助剂硅的技术，既能保持氧化铝微观结构特点，又能使硅元素富集于载体表面且均匀分散，起到了调变载体的表面性质，特别是表面酸性质，进而会更有效地调变催化剂的酸性和/或改善活性组分与载体间的相互作用。具体具有如下优点：

（1）由于不增加额外步骤，简便易行，容易掌握。

（2）由于使用的纳米二氧化硅具有粒度小、高度分散性及优异的稳定性等特点，消除了过程对氧化铝微观结构的影响，可以有效控制产品性质，同时可放宽对氧化铝前身物-拟薄水铝石的限制，降低生产成本。

（3）在氧化铝（或氢氧化铝）生成后加入助剂硅，对氧化铝的制备过程无影响，有利于载体表面硅富集且均匀分散，起到了调变载体的表面性质的作用。

（4）所采取的新硅源及独特的添加助剂硅的技术，起到了调变催化剂的酸性和/或改善活性组分与载体间的相互作用，提供更多的表面活性中心。

4、具体实施方式

本发明通过改变含硅氧化铝载体中助剂硅的来源和加入方法，进而改进载体的性能。本发明关于多孔性含硅氧化铝载体制备的具体办法为：称取一定量的大孔氢氧化铝粉和/或小孔氢氧化铝粉与助挤剂混合均匀，加入计算量的含有纳米二氧化硅的胶溶剂或加入含无机酸的水溶液和纳米二氧化硅(二氧化硅加入量为 0.5～10%)，混捏均匀，成为可塑体，在挤条机上挤成条状物。成形后的条状物在 90℃～150℃下干燥 8～16 小时，然后置于焙

烧炉中，升温至 450～650℃，恒温焙烧 1～6 小时，最后得到本发明的多孔性含硅氧化铝载体。上述的大孔氧化铝的孔容为 0.7～1.1ml/g，平均孔直径为 6.0～11.0nm，比表面积为 300～380m^2/g，其中的小孔氧化铝的孔容为 0.2～0.6ml/g，平均孔直径为 2.0～10.0nm，比表面积为 200～300m^2/g。大孔氧化铝与小孔氧化铝的重量混合比为 1：1~1：5。小孔氧化铝与大孔氧化铝的混合部分与做胶溶剂部分的比例为 5：1~25：1。

本发明关于助剂硅的加入方法可以适用于助剂钛、硼、锆等助剂，如采用纳米含钛物质、纳米含硼物质、纳米含锆物质作为载体助剂来源，制备含上述一种或几种助剂的催化剂或催化剂载体。

本发明多孔性含硅氧化铝载体可用于制备重质油加氢预处理催化剂，尤其是用于制备重质馏分油加氢预处理催化剂。

下面结合实施例进一步说明本发明技术方案。

实施例 1

分别称取中国长岭炼油化工股份有限公司催化剂厂以硫酸铝中和偏铝酸钠所制备的大孔氢氧化铝粉 188.0g，小孔氢氧化铝粉 226.0g（孔容 0.498ml/g，平均孔直径为 8.1nm，比表面积为 228m^2/g），天津化工股份有限公司生产的纳米二氧化硅占 4.0%，75.0g 去离子水、助挤剂田菁粉 12.0g 和 8g 柠檬酸，混合均匀，加入由 26.0g40%硝酸溶液与 325.0g 去离子水配制成的溶液，混捏成可塑体，在挤条机上挤成所设计尺寸的三叶草条，在干燥温度 110℃条件下干燥 8 小时，然后在 500℃下焙烧 4 小时，即样品（1），性质见表 1。

实施例 2

在实施例 1 中，把纳米二氧化硅 4.0%g 换成 6.1%，即成本例，性质见表 1（2）。

实施例 3

在实施例 1 中，把纳米二氧化硅 4.0%g 换成 2.3%，即成本例，性质见表 1（3）。

实施例 4

在实施例 1 中，焙烧温度改为 550℃，即成本例，性质见表 1（4）。

实施例 5

在实施例 1 中，焙烧温度改为 580℃，即成本例，性质见表 1（5）。

实施例 6

在实施例 1 中，纳米二氧化硅的加入方法为：纳米二氧化硅与硝酸溶液混合，然后加入大孔氢氧化铝和小孔氢氧化铝中，其它步骤同实施例 1，即成本例，性质见表 1（6）。

实施例 7

在实施例 1 中，将纳米二氧化硅换成 5.5%，按纳米二氧化硅与小孔氢氧化铝的 10%及硝酸溶液制成胶溶剂，然后与大孔氢氧化铝和剩余小孔氢氧化铝混合，其它同实施例 1，即成本例，性质见表 1（7）。

实施例 8

在实施例 1 中，将纳米二氧化硅换成 3.0%，其中纳米二氧化硅分为两等份，一份与加去离子水润湿后加入氢氧化铝物料中，另一份与小孔氢氧化铝的 5%及硝酸溶液制成胶溶剂后加入氢氧化铝物料中，其它步骤同实施例 1，即成本例，性质见表 1（8）。

比较例 1

在实施例 1 中，不用纳米二氧化硅，用 85.0g20%的液体硅溶胶，水 325g 改为 340g，即成本例，性质见表 1（9）。

比较例 2

在实施例 1 中，大孔氢氧化铝粉换成以三氯化铝、氨水和液体硅酸钠为原料，采用沉淀法生产的大孔含硅氢氧化铝粉，硅含量为 5.5%，不加纳

米二氧化硅，水 325g 改为 400g，即成本例，性质见表 1（10）。

实施例 9

将本发明实施例 1 所述过程制备的多孔性含硅氧化铝载体，用钼-镍-磷溶液按一般浸渍法浸渍 120 分钟，滤去过剩液，110℃下干燥后，在 480℃焙烧 3 小时，得到一种重质馏分油加氢预处理催化剂。在氢分压 14.7MPa，体积空速 $1.0h^{-1}$，氢油体积比 1000：1，反应温度 372℃的工艺条件下处理伊朗 VGO 油（硫 1.1%，氮 0.12%，芳烃 42.8%），其脱硫率为 99.8%，脱氮率为 99.5%。说明用本发明的含硅氧化铝载体制成的催化剂具有良好的使用性能。

表 1　各实施例载体的理化性质

理化性质	孔容 ml /g	比表面积 m^2/g	孔径 nm	3~15nm 孔径占总孔径分率，%	堆积密度 g/ml	TPD-NH_3（总酸量）Mmol/g	XPS		
							总含量 SiO_2%	总 Si/Al（原子比）	表相 Si/Al（原子比）
（1）	0.61	302	7.9	90.7	0.63	0.67	4.00	0.0354	0.164
（2）	0.63	312	8.1	90.0	0.62	0.77	6.20	0.0562	0.190
（3）	0.61	300	7.8	91.5	0.63	0.65	2.20	0.0191	0.158
（4）	0.63	290	8.3	88.6	0.60	0.68	4.05	0.0359	0.161
（5）	0.65	280	8.5	89.0	0.58	0.70	4.07	0.0361	0.160
（6）	0.61	308	7.8	91.2	0.63	0.69	4.10	0.0363	0.169
（7）	0.63	310	7.9	92.0	0.62	0.75	5.40	0.0485	0.186
（8）	0.62	303	8.0	91.7	0.63	0.65	3.07	0.0269	0.160
（9）	0.64	280	8.4	85.9	0.56	0.55	5.50	0.0495	0.138
（10））	0.65	285	8.5	86.1	0.58	0.53	2.51	0.0217	0.127

由表 1 可以看出，采用本发明硅源及加入顺序条件下，各实施例的理化性质基本相同，载体中二氧化硅含量的不同，3~15nm 孔径占总孔径分率相差无几，随着载体中二氧化硅含量的增加，比表面积、孔容变化不大。加入本发明的纳米二氧化硅可以使硅元素富集表面且均匀分散，X 光电子能谱 XPS 测出载体表相硅分散均比加入液体硅溶胶和液体硅酸钠的好；因此，增

加了载体表面固体酸的酸度，氨吸附酸度比加入液体硅溶胶和液体硅酸钠的高。载体的理化性质受焙烧的温度影响最大，随着焙烧温度的升高，载体的孔容、孔径也随之增大，比表面积下降，堆积密度明显降低。